

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 7月25日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-216519

[ST.10/C]:

[JP2002-216519]

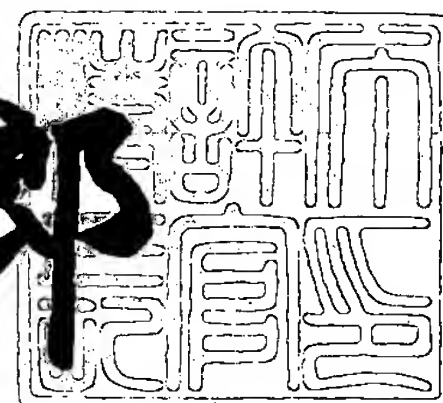
出 願 人
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 4月22日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3029598

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2469330

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/02
B41J 2/015

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 近藤 愛

【特許出願人】

 【識別番号】 000001270

 【氏名又は名称】 コニカ株式会社

 【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012265

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性白インク組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも白色顔料および重合性化合物を含有する硬化性白インク組成物において、重合性化合物が少なくとも 1 種のオキセタン化合物と、エポキシ化合物及びビニルエーテル化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする硬化性白インク組成物。

【請求項 2】 オキセタン化合物のインク組成物全体に占める割合が 65 ～ 95 質量%であることを特徴とする請求項 1 記載の硬化性白インク組成物。

【請求項 3】 少なくとも白色顔料および重合性化合物を含有する硬化性白インク組成物において、重合性化合物がピロールおよび置換ピロールと、アニリンおよび置換アニリン、チオフェンおよび置換チオフェンの群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする硬化性白インク組成物。

【請求項 4】 ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物、エポキシ、オキセタン等の環状エーテル、ビニルエーテル基を有する化合物、マレイミド誘導体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を用いることを特徴とする請求項 3 記載の硬化性白インク組成物。

【請求項 5】 活性光線の照射により酸を発生する酸発生剤を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の硬化性白インク組成物。

【請求項 6】 白色顔料の含有量が 1 ～ 50 質量%であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の硬化性白インク組成物。

【請求項 7】 白色顔料が白色無機顔料であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の硬化性白インク組成物。

【請求項 8】 白色顔料が酸化チタンであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の硬化性白インク組成物。

【請求項 9】 白色顔料が白色有機顔料であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の硬化性白インク組成物。

【請求項 10】 白色顔料の粒径が 0.1 ～ 1.0 μm であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の硬化性白インク組成物。

【請求項 1 1】 実質的に溶媒を含まないことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の硬化性白インク組成物。

【請求項 1 2】 インクジェット記録方式に用いられることを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項記載の硬化性白インク組成物。

【請求項 1 3】 3 0 ℃における粘度が 1 0 ～ 5 0 0 m P a ・ s で、4 0 ℃以上に加熱することにより粘度が 7 ～ 3 0 m P a ・ s になることを特徴とする請求項 1 2 記載の硬化性白インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録方式等に用いられる硬化性白インク組成物に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

インクジェット記録方式は簡便、安価に画像を作成でき、また近年の画質の向上に伴い、各種印刷分野でも充分に対応できる高画質記録が可能な技術として注目を浴びている。

【 0 0 0 3 】

しかし、通常のインクジェット用インク組成物は印字機構の上から、水系溶媒または非水系溶媒を主成分とした低粘度のインク組成物を用いるのが一般的である。このため画像点を形成する粒滴が 2 次元的に拡がらないよう、記録媒体としてはインク吸収性のあるものが好ましく、特に高画質を得るためには専用紙が必要となる。

【 0 0 0 4 】

これに対しインク吸収性のないフィルムや金属などの記録媒体に固着し印字できるインク組成物としては、例えば特開平 3 - 2 1 6 3 7 9 号に記載されている紫外線照射により高分子化する成分を含んでなるインク組成物や、米国特許 5, 6 2 3, 0 0 1 号に記載されている着色剤、紫外線硬化剤、光重合開始剤等を含んでなる紫外線硬化型インク組成物が提案されている。しかし、従来紫外線硬化

型インクに用いられている多官能アクリレート系化合物は、硬化時に酸素による硬化阻害を受けやすい。また、皮膚刺激性や感作性（かぶれ）が高く安全な化合物が少ないという安全上の問題があり、さらに硬化時の収縮率が高く、特に記録媒体が軟包装で使われる薄膜基材や、粘着ラベルなどである場合には、収縮が起こりやすい、などの問題があり使用用途を狭めている。

【 0 0 0 5 】

又、通常のインクジェット用のインクはほとんどが白色系の記録媒体への印字を対象とした透明性の高いインクで、例えば軟包装で用いられているような透明な基材や明度の低い基材を記録媒体として印字した場合、コントラストが得られず、鮮明なカラー発色性が得られなかったり、視認性のある表示が難しくなることがあった。

【 0 0 0 6 】

視認性が悪い場合、隠蔽性の高い白インクを用いて視認性を得る手法が知られており、インクジェット用の白色インク組成物としては、例えば特公平 2 - 4 5 6 6 3 号記載の無機白色顔料、有機溶剤、結着用樹脂などからなり、5 ~ 4 0 °C における粘度が 1 ~ 1 5 m P a ・ S の白色インク組成物や特開 2 0 0 0 - 3 3 6 2 9 5 号に記載されている酸化チタン、重合性化合物、光重合開始剤と水性溶媒からなる光硬化型インクジェット記録用インク組成物が提案されている。

【 0 0 0 7 】

しかし、これらのインク組成物は常温で低粘度のため、インク吸収性のない記録媒体では着弾時にドットが広がったり、溶媒を含むため残留分を除くために加熱乾燥が必要となり、熱収縮性のある基材などの記録媒体への印字には適さない。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、インク吸収性のない透明な記録媒体や明度が低い記録媒体や金属表面に対して、良好な視認性を有し、かつ高い画像品質や乾燥性、基材接着性、耐久性等を示し、特に硬化性および低収縮性、安全性に優れたカチオン系のインクジェット用の硬化性白インク組成物を提供

することにある。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、鋭意検討した結果、本発明の目的は、下記構成の何れかを採ることにより達成されることを見出した。

【 0 0 1 0 】

〔 1 〕 少なくとも白色顔料および重合性化合物を含有する硬化性白インク組成物において、重合性化合物が少なくとも 1 種のオキセタン化合物と、エポキシ化合物及びビニルエーテル化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする硬化性白インク組成物。

【 0 0 1 1 】

〔 2 〕 オキセタン化合物のインク組成物全体に占める割合が 6 5 ～ 9 5 質量 % であることを特徴とする〔 1 〕記載の硬化性白インク組成物。

【 0 0 1 2 】

〔 3 〕 少なくとも白色顔料および重合性化合物を含有する硬化性白インク組成物において、重合性化合物がピロールおよび置換ピロールと、アニリンおよび置換アニリン、チオフェンおよび置換チオフェンの群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする硬化性白インク組成物。

【 0 0 1 3 】

〔 4 〕 ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物、エポキシ、オキセタン等の環状エーテル、ビニルエーテル基を有する化合物、マレイミド誘導体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を用いることを特徴とする〔 3 〕記載の硬化性白インク組成物。

【 0 0 1 4 】

〔 5 〕 活性光線の照射により酸を発生する酸発生剤を含有することを特徴とする〔 1 〕 ～ 〔 4 〕 のいずれか 1 項記載の硬化性白インク組成物。

【 0 0 1 5 】

〔 6 〕 白色顔料の含有量が 1 ～ 5 0 質量 % であることを特徴とする〔 1 〕 ～ 〔 4 〕 のいずれか 1 項記載の硬化性白インク組成物。

【 0 0 1 6 】

〔 7 〕 白色顔料が白色無機顔料であることを特徴とする〔 1 〕～〔 4 〕のいずれか 1 項記載の硬化性白インク組成物。

【 0 0 1 7 】

〔 8 〕 白色顔料が酸化チタンであることを特徴とする〔 1 〕～〔 4 〕のいずれか 1 項記載の硬化性白インク組成物。

【 0 0 1 8 】

〔 9 〕 白色顔料が白色有機顔料であることを特徴とする〔 1 〕～〔 4 〕のいずれか 1 項記載の硬化性白インク組成物。

【 0 0 1 9 】

〔 1 0 〕 白色顔料の粒径が 0 . 1 ～ 1 . 0 μ m であることを特徴とする〔 1 〕～〔 4 〕のいずれか 1 項記載の硬化性白インク組成物。

【 0 0 2 0 】

〔 1 1 〕 実質的に溶媒を含まないことを特徴とする〔 1 〕～〔 4 〕のいずれか 1 項記載の硬化性白インク組成物。

【 0 0 2 1 】

〔 1 2 〕 インクジェット記録方式に用いられることを特徴とする〔 1 〕～〔 4 〕のいずれか 1 項記載の硬化性白インク組成物。

【 0 0 2 2 】

〔 1 3 〕 3 0 ℃における粘度が 1 0 ～ 5 0 0 m P a ・ s で、4 0 ℃以上に加熱することにより粘度が 7 ～ 3 0 m P a ・ s になることを特徴とする〔 1 2 〕記載の硬化性白インク組成物。

【 0 0 2 3 】

尚、硬化性白インク組成物とは、そのまま硬化性白インクとして使用するもの、或いは例えば其れを濾過処理したり、何らかの添加剤を添加したり等、若干手を加えて硬化性白インクとして使用するものを指す。

【 0 0 2 4 】

【発明の実施の形態】

本発明を更に詳しく説明する。

【 0 0 2 5 】

本発明において用いられるインクジェット用の硬化性白インク（単にインクということもある）は少なくとも白色顔料、重合性化合物及び多くの場合はそれと光重合開始剤から構成される。

【 0 0 2 6 】

〔白色顔料〕

本発明に用いられる白色顔料はインク組成物を白色にするものであればよく、通常、この分野に用いられる白色顔料を用いることが出来る。このような白色顔料としては、例えば無機白色顔料や有機白色顔料、白色の中空ポリマー微粒子を用いることができる。

【 0 0 2 7 】

無機白色顔料としては、硫酸バリウム等のアルカリ土類金属の硫酸塩、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩、微粉ケイ酸、合成ケイ酸塩等のシリカ類、ケイ酸カルシウム、アルミナ、アルミナ水和物、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、クレイ等があげられる。特に酸化チタンは隠蔽性および着色性、分散粒径が好ましい白色顔料として知られている。

【 0 0 2 8 】

有機白色顔料としては、特開平 1 1 - 1 2 9 6 1 3 号に示される有機化合物塩や特開平 1 1 - 1 4 0 3 6 5 号、特開 2 0 0 1 - 2 3 4 0 9 3 号に示されるアルキレンビスメラミン誘導体が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

上記白色顔料の具体的な市販品としては、ShigenoxOWP、ShigenoxOWPL、ShigenoxFWP、ShigenoxFWG、ShigenoxUL、ShigenoxU（以上、ハッコーケミカル社製、何れも商品名）などが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

白色の中空ポリマー微粒子としては、米国特許第 4, 0 8 9, 8 0 0 号に開示されている、実質的に有機重合体で作られた熱可塑性を示す微粒子などが挙げられる。白色顔料は単独で用いても良いし、併用しても良い。

【 0 0 3 1 】

顔料の分散には、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等を用いることができる。また、顔料の分散を行う際に分散剤を添加することも可能である。分散剤は高分子分散剤を用いることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

高分子分散剤としては Z e n e c a 社の S o l s p e r s e シリーズが挙げられる。また、分散助剤として、各種顔料に応じたシナージストを用いることも可能である。これらの分散剤および分散助剤は、顔料 1 0 0 質量部に対し、1 ～ 5 0 質量部添加することが好ましい。分散媒体は溶剤または重合性化合物で行うが、本発明に係わる活性光線照射による硬化性インクは、インク着弾直後に反応・硬化させるため、無溶剤であることが好ましい。溶剤が硬化画像に残ってしまうと、耐溶剤性の劣化、残留する溶剤の V O C の問題が生じる。よって、分散媒体は溶剤では無く重合性化合物、その中でも最も粘度の低いモノマーを選択することが分散適性上好ましい。

【 0 0 3 3 】

分散は、平均粒径を 0 . 1 ～ 1 . 0 μ m とすることが好ましく、最大粒径は 0 . 3 ～ 1 0 μ m、好ましくは 0 . 3 ～ 3 μ m となるよう、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を設定する。この粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク隠蔽性および硬化感度を維持することが出来る。

【 0 0 3 4 】

白色顔料はインク組成物全体の 1 ～ 5 0 質量%、好ましくは 2 ～ 3 0 質量%の範囲で含有される。含有量がこれより少ないと隠蔽性が得られず、これより多いとインクジェットによる出射性が悪くなり、目詰まりなどの原因になる。

【 0 0 3 5 】

〔重合性化合物〕

本発明に用いられる重合性化合物の第一の形態としては、オキセタン化合物と

エポキシ化合物又はビニルエーテル化合物が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

上記オキセタン化合物のインク組成物全体に占める割合が 6 5 ～ 9 5 質量%であることが好ましい。特開 2 0 0 1 - 2 2 0 5 2 6 号において、オキセタン化合物を含有したインクジェット記録方式用のエネルギー線硬化型インク組成物が開示されているが、本発明者は、オキセタン化合物のインク組成物全体に占める割合を 6 5 ～ 9 5 質量%とすることにより、上記明細書に記載されているインクの硬化スピードが上がるだけではなく、印字したインク膜厚が通常の印刷に比べて厚くなってしまうインクジェット記録において、インク硬化時に起こるインク収縮による記録材料のカールやしわを著しく低減することができることを新たに見出したものである。更に、オキセタン化合物のインク組成物全体に占める割合を 6 5 ～ 9 5 質量%とすることにより、インク吐出性が非常に安定し、再現性よく高精細な画像を形成できることも見出したものである。

【 0 0 3 7 】

従来、軟包装印刷やラベル印刷分野においては、記録材料の発生するしわや吐出安定性の観点から、活性光線硬化型インクジェット記録が実用化されるまでには至っていなかったが、本発明の構成とすることにより、それらの分野でも十分効果を発揮するものである。

【 0 0 3 8 】

又、特開平 9 - 3 1 1 8 6 号には、オキセタン化合物を含有した速硬化性の印刷用インクが開示されているが、この提案されている構成をインクジェット記録方式に適用することは、全く不可能であった。

【 0 0 3 9 】

本発明に係るオキセタン化合物は、オキセタン環を有する化合物を意味し、例えば、特開 2 0 0 1 - 2 2 0 5 2 6 号、特開 2 0 0 1 - 3 1 0 9 3 7 号に記載されているような、公知のオキセタン化合物を使用することができる。

【 0 0 4 0 】

本発明に係るオキセタン化合物において、オキセタン環を 5 個以上有する化合物を使用すると、作製したインクの粘度が高くなるため、取扱いが困難になった

り、またインクのガラス転移温度が高くなるため、得られる硬化物の粘着性が十分でなくなってしまう。本発明で使用するオキセタン環を有する化合物は、オキセタン環を1～4個有する化合物が好ましい。

【0041】

以下、本発明に係るオキセタン環を有する化合物の具体例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

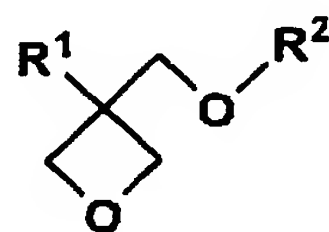
【0042】

1個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式(1)で示される化合物が挙げられる。

【0043】

【化1】

一般式(1)



【0044】

一般式(1)において、 R^1 は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基である。 R^2 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素数2～6個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基、フェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基等の炭素数2～6個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の炭素数2～6個のアルコキシカルボニル基、またはエチルカルバモイ

ル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ペンチルカルバモイル基等の炭素数 2 ～ 6 個の N-アルキルカルバモイル基等である。本発明で使用するオキセタン化合物としては、1 個のオキセタン環を有する化合物を使用することが、得られる組成物が粘着性に優れ、低粘度で作業性に優れるため、特に好ましい。

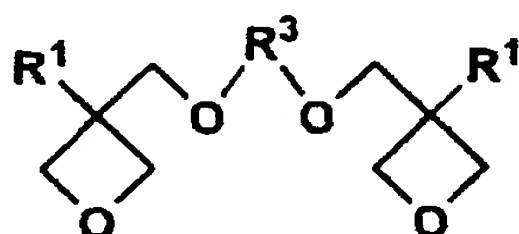
【 0 0 4 5 】

2 個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式 (2) で示される化合物等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

【化 2】

一般式(2)



【 0 0 4 7 】

一般式 (2) において、 R^1 は、上記一般式 (1) におけるそれと同様の基である。 R^3 は、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線状または分枝状アルキレン基、ポリ (エチレンオキシ) 基、ポリ (プロピレンオキシ) 基等の線状または分枝状ポリ (アルキレンオキシ) 基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等の線状または分枝状不飽和炭化水素基、またはカルボニル基またはカルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシ基を含むアルキレン基、カルバモイル基を含むアルキレン基等である。

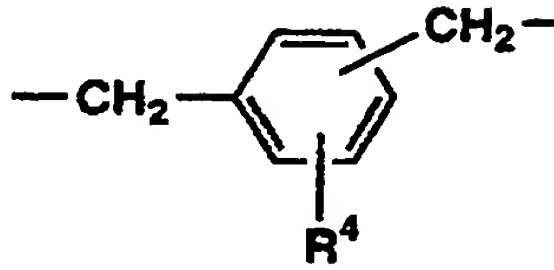
【 0 0 4 8 】

また、 R^3 としては、下記一般式 (3)、(4) 及び (5) で示される基から選択される多価基も挙げることができる。

【 0 0 4 9 】

【化 3】

一般式(3)



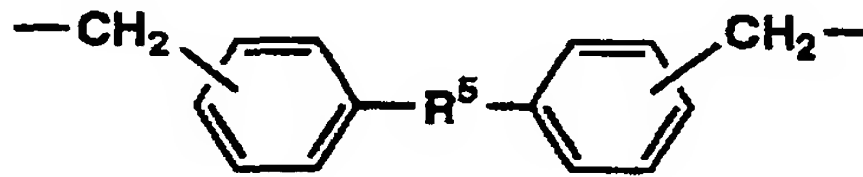
【0 0 5 0】

一般式(3)において、 R^4 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシル基、カルボキシル基、またはカルバモイル基である。

【0 0 5 1】

【化 4】

一般式(4)



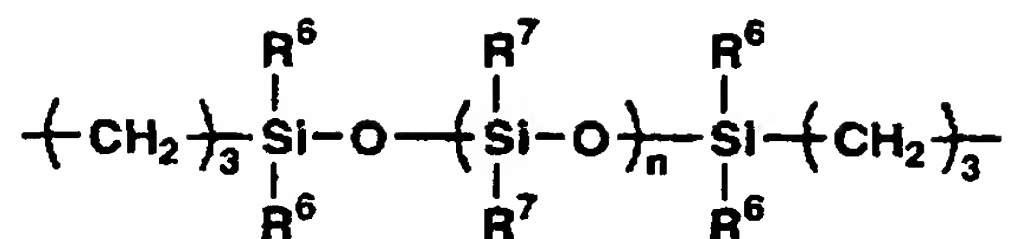
【0 0 5 2】

一般式(4)において、 R^5 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、S、 SO_2 、 $C(CF_3)_2$ 、又は $C(CH_3)_2$ を表す。

【0 0 5 3】

【化 5】

一般式(5)



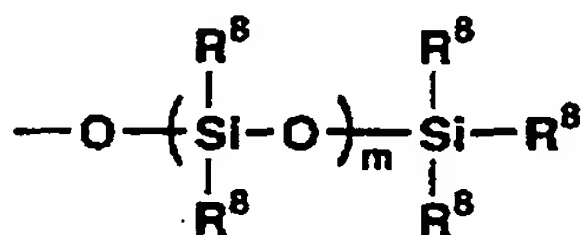
【0054】

一般式(5)において、 R^6 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。 n は0～2000の整数である。 R^7 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。 R^7 としては、更に、下記一般式(6)で示される基から選択される基も挙げることができる。

【0055】

【化 6】

一般式(6)



【0056】

一般式(6)において、 R^8 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。 m は0～100の整数である。

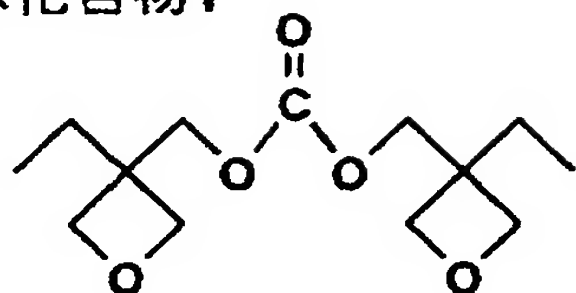
【0057】

2個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

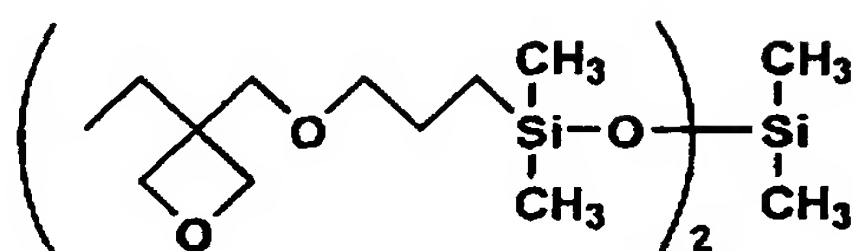
【0058】

【化 7】

例示化合物1



例示化合物2



【0 0 5 9】

例示化合物 1 は、前記一般式 (2) において、 R^1 がエチル基、 R^3 がカルボニル基である化合物である。また、例示化合物 2 は、前記一般式 (2) において、 R^1 がエチル基、 R^3 が前記一般式 (5) で R^6 及び R^7 がメチル基、 n が 1 である化合物である。

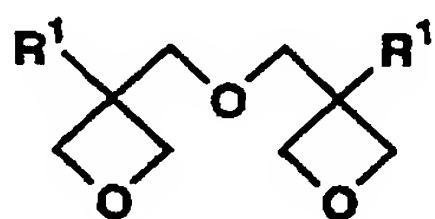
【0 0 6 0】

2 個のオキセタン環を有する化合物において、上記の化合物以外の好ましい例としては、下記一般式 (7) で示される化合物がある。一般式 (7) において、 R^1 は、前記一般式 (1) の R^1 と同義である。

【0 0 6 1】

【化 8】

一般式(7)



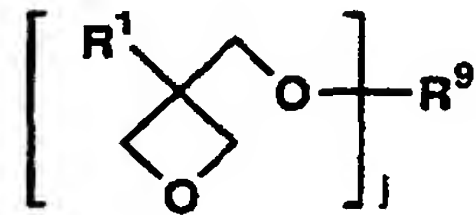
【0 0 6 2】

また、3～4個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式（8）で示される化合物が挙げられる。

【0063】

【化9】

一般式(8)



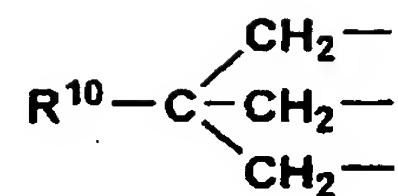
【0064】

一般式（8）において、 R^1 は、前記一般式（1）における R^1 と同義である。 R^9 としては、例えば、下記A～Cで示される基等の炭素数1～12の分枝状アルキレン基、下記Dで示される基等の分枝状ポリ（アルキレンオキシ）基又は下記Eで示される基等の分枝状ポリシロキシ基等が挙げられる。 j は、3又は4である。

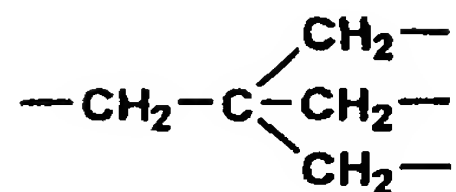
【0065】

【化 1 0】

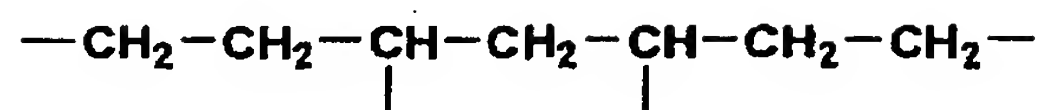
A



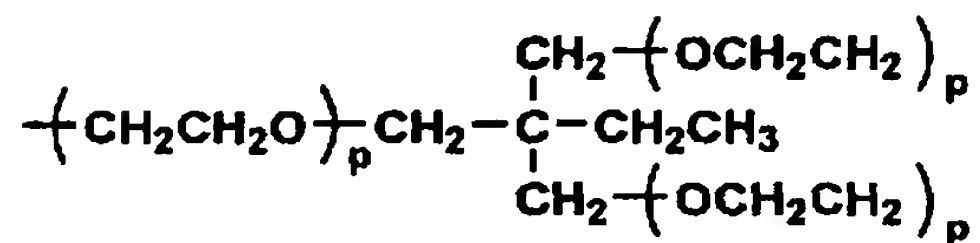
B



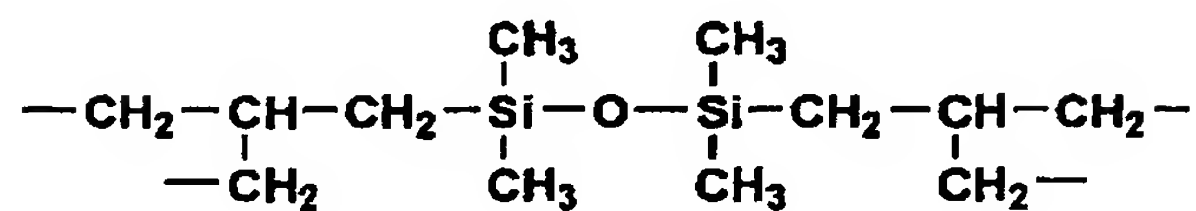
C



D



E



【0 0 6 6】

上記Aにおいて、 R^{10} はメチル基、エチル基又はプロピル基等の低級アルキル基である。また、上記Dにおいて、 p は1～10の整数である。

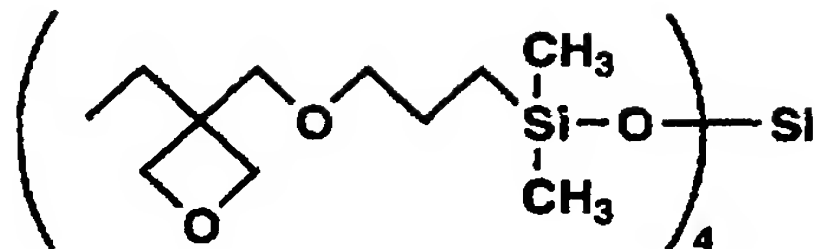
【0 0 6 7】

3～4個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、例示化合物3が挙げられる。

【0 0 6 8】

【化 1 1】

例示化合物3



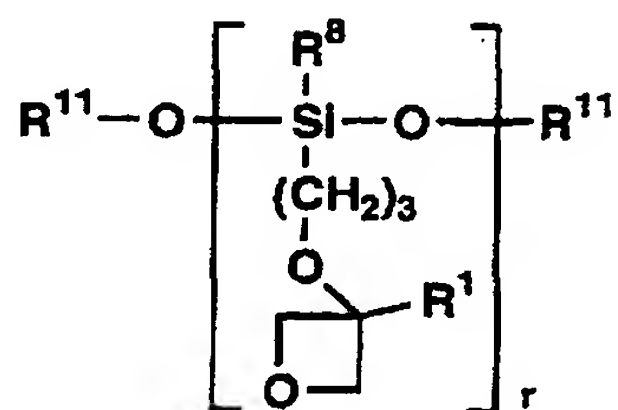
【0 0 6 9】

さらに、上記説明した以外の1～4個のオキセタン環を有する化合物の例としては、下記一般式(9)で示される化合物が挙げられる。

【0 0 7 0】

【化 1 2】

一般式(9)



【0 0 7 1】

一般式(9)において、 R^8 は前記一般式(6)の R^8 と同義である。 R^{11} はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1～4のアルキル基又はトリアルキルシリル基であり、 r は1～4である。

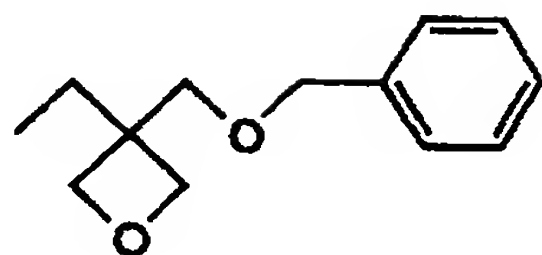
【0 0 7 2】

本発明で使用するオキセタン化合物の好ましい具体例としては、以下に示す化合物がある。

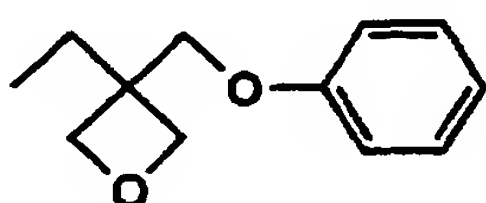
【0 0 7 3】

【化 1 3】

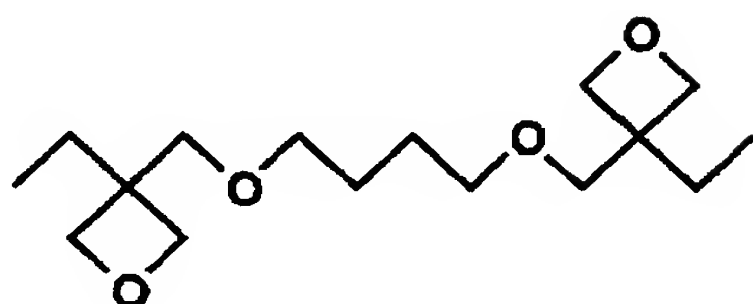
例示化合物4



例示化合物5



例示化合物6

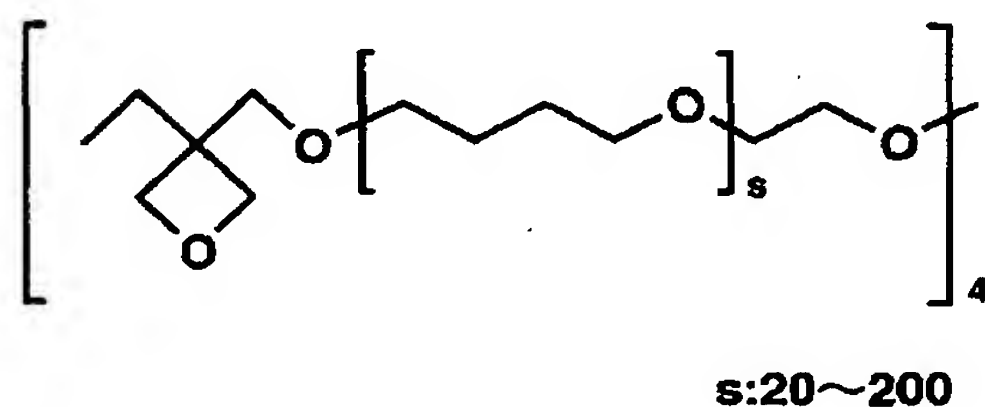
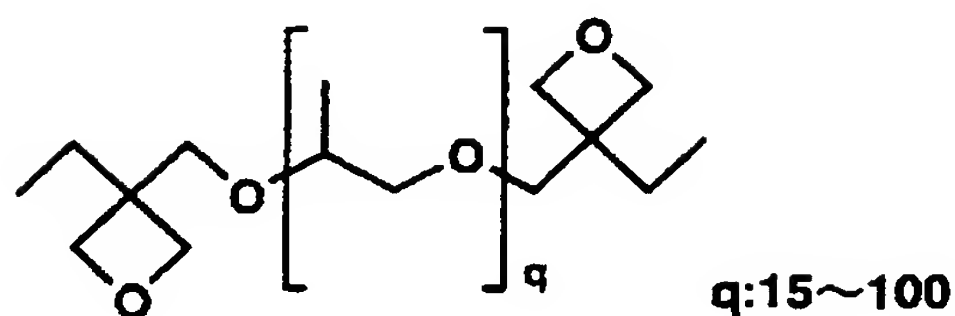
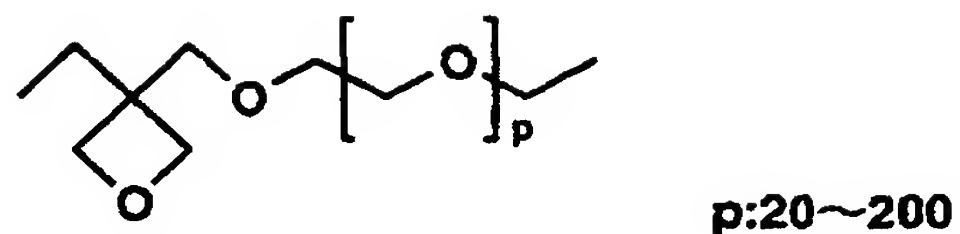


【0 0 7 4】

上述したオキセタン環を有する各化合物の製造方法は、特に限定されず、従来知られた方法に従えばよく、例えば、パティソン (D. B. P a t t i s o n, J. Am. Chem. Soc., 3 4 5 5, 7 9 (1 9 5 7)) が開示している、ジオールからのオキセタン環合成法等がある。また、これら以外にも、分子量 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 程度の高分子量を有する 1 ~ 4 個のオキセタン環を有する化合物も挙げられる。これらの具体的化合物例としては、以下の化合物が挙げられる。

【0 0 7 5】

【化 1 4】



【 0 0 7 6】

次いで、本発明に係るエポキシ化合物について説明する。

上記エポキシ化合物は、例えば、特開 2 0 0 1 - 5 5 5 0 7 号、特開 2 0 0 1 - 3 1 8 9 2 号、特開 2 0 0 1 - 4 0 0 6 8 号、特開 2 0 0 1 - 3 1 0 9 3 8 号などに示されている、公知のあらゆるエポキシ化合物が使用できる。

【 0 0 7 7】

芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも 1 個の芳香族核を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造される、ジグリシジルエーテルまたはポリグリシジルエーテルであり、例えば、ビスフェノール A またはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテルまたはポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノール A またはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテルまたはポリグリシジルエーテル、及びノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアル

キレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

脂環式エポキシドとしては、少なくとも 1 個のシクロヘキセンまたはシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸化物等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましい。

【 0 0 7 9 】

脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテルまたはポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテルまたは 1, 6 - ヘキサンジオール、グリセリンあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【 0 0 8 0 】

これらのエポキシドのうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシドおよび脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。本発明では、オキセタン化合物と共に上記エポキシドの 1 種を単独で使用してもよいが、2 種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【 0 0 8 1 】

次いで、本発明に係るビニルエーテル化合物について説明する。

本発明に係るビニルエーテル化合物としては、公知のあらゆるビニルエーテル化合物を使用でき、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレン

グリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル-*o*-プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

【 0 0 8 2 】

これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度を考慮すると、ジビニルエーテル化合物又はトリビニルエーテル化合物が好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。本発明では、オキセタン化合物と共に上記ビニルエーテル化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【 0 0 8 3 】

本発明に用いられる重合性化合物の第2の形態としては、ピロールおよび置換ピロール、アニリンおよび置換アニリン、チオフェンおよび置換チオフェンが挙げられる。

【 0 0 8 4 】

置換ピロールとしては、*N*-メチルピロール、*N*-エチルピロール等の*N*-アルキルピロール類、*N*-フェニルピロール等の*N*-アリールピロール類、2-ニトロフェニルピロール、3-メチルピロール、3-エチルピロール、3-クロルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロルピロールなど、置換アニリンとしては、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-ジメチルアニリン、*N*-ジエチルアニリン、クロルアニリン、ジクロルアニリン、クロル-*N*

ーメチルアニリン、クロル-N-ジメチルアニリン、ジクロル-N-アセチルアニリン、フェニレンジアミンなど、置換チオフェンとしては、3-メチルチオフェン、3-エチルチオフェン、3-クロルチオフェン、3, 4-ジメチルチオフェン、3, 4-ジクロルチオフェン、2, 2'-ビチオフェンなどがある。

【 0 0 8 5 】

本発明におけるラジカル重合性化合物の具体例をあげる。

アクリレート類の例

単官能アルキルアクリレート類の例：メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート。

【 0 0 8 6 】

単官能含ヒドロキシアクリレート類の例：2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート。

【 0 0 8 7 】

単官能含ハロゲンアクリレート類の例：2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1H-ヘキフルオロイソプロピルアクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、2, 6-ジブロモ-4-ブチルフェニルアクリレート、2, 4, 6-トリブロモフェノキシエチルアクリレート、2, 4, 6-トリブロモフェノール3E O付加アクリレート。

【 0 0 8 8 】

単官能含エーテル基アクリレート類の例：2-メトキシエチルアクリレート、1, 3-ブチレングリコールメチルエーテルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコール#400アクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、メトキシトリプロピレングリコールアクリレート、メトキシポリプロピレングリコールアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、クレジルポリエチレングリコールアクリレート、p-ノニルフェノキシエチルアクリレート、p-ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、グリシジルアクリレート。

【0089】

単官能含カルボキシルアクリレート類の例： β -カルボキシエチルアクリレート、 γ -カルボキシエチルアクリレート、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンフタレート。

【0090】

その他の単官能アクリレート類の例：N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、モルホリノエチルアクリレート、トリメチルシロキシエチルアクリレート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、カプロラクトン変性-2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート。

【0091】

二官能アクリレート類の例：1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレ-

ト、ポリエチレングリコール # 2 0 0 ジアクリレート、ポリエチレングリコール # 3 0 0 ジアクリレート、ポリエチレングリコール # 4 0 0 ジアクリレート、ポリエチレングリコール # 6 0 0 ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコール # 4 0 0 ジアクリレート、ポリプロピレングリコール # 7 0 0 ジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコール P O (プロピレンオキサイド) 変性ジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルのカプロラクトン付加物ジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールビス (2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル) エーテル、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノベンゾエート、ビスフェノール A ジアクリレート、E O (エチレンオキサイド) 変性ビスフェノール A ジアクリレート、P O 変性ビスフェノール A ジアクリレート、水素化ビスフェノール A ジアクリレート、E O 変性水素化ビスフェノール A ジアクリレート、P O 変性水素化ビスフェノール A ジアクリレート、ビスフェノール F ジアクリレート、E O 変性ビスフェノール F ジアクリレート、P O 変性ビスフェノール F ジアクリレート、E O 変性テトラブROMOビスフェノール A ジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、イソシアヌル酸 E O 変性ジアクリレート。

【 0 0 9 2 】

三官能アクリレート類の例：グリセリン P O 変性トリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパン E O 変性トリアクリレート、トリメチロールプロパン P O 変性トリアクリレート、イソシアヌル酸 E O 変性トリアクリレート、イソシアヌル酸 E O 変性 ϵ -カプロラクトン変性トリアクリレート、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレートトリプロピオネート。



【 0 0 9 3 】

四官能以上のアクリレート類の例：ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートモノプロピオネート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルテトラアクリレート、トリス（アクリロイルオキシ）ホスフェート。

【 0 0 9 4 】

メタクリレート類の例

単官能アルキルメタクリレート類の例：メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート。

【 0 0 9 5 】

単官能含ヒドロキシメタクリレート類の例：2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート。

【 0 0 9 6 】

単官能含ハロゲンメタクリレート類の例：2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1H-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、2, 6-ジブromo-4-ブチルフェニルメタクリレート、2, 4, 6-トリブromoフェノキシエチルメタクリレート、2, 4, 6-トリブromoフェノール3EO付加メタクリレート。

【0097】

単官能含エーテル基メタクリレート類の例：2-メトキシエチルメタクリレート、1,3-ブチレンジグリコールメチルエーテルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、メトキシトリエチレンジグリコールメタクリレート、メトキシポリエチレンジグリコール#400メタクリレート、メトキシジプロピレンジグリコールメタクリレート、メトキシトリプロピレンジグリコールメタクリレート、メトキシポリプロピレンジグリコールメタクリレート、エトキシジエチレンジグリコールメタクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシジエチレンジグリコールメタクリレート、フェノキシポリエチレンジグリコールメタクリレート、クレジルポリエチレンジグリコールメタクリレート、p-ノニルフェノキシエチルメタクリレート、p-ノニルフェノキシポリエチレンジグリコールメタクリレート、グリシジルメタクリレート。

【0098】

単官能含カルボキシルメタクリレート類の例： β -カルボキシエチルメタクリレート、 α -カルボキシエチルメタクリレート、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルハイドロゲンフタレート、2-メタクリロイルオキシプロピルハイドロゲンフタレート、2-メタクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロハイドロゲンフタレート、2-メタクリロイルオキシプロピルテトラヒドロハイドロゲンフタレート。

【0099】

その他の単官能メタクリレート類の例：N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、モルホリノエチルメタクリレート、トリメチルシロキシエチルメタクリレート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、カプロラクトン変性-2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート。

【0100】

2官能メタクリレート類の例：1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1

， 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコール#200ジメタクリレート、ポリエチレングリコール#300ジメタクリレート、ポリエチレングリコール#400ジメタクリレート、ポリエチレングリコール#600ジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコール#400ジメタクリレート、ポリプロピレングリコール#700ジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールPO変性ジメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルのカプロラクトン付加物ジメタクリレート、1，6-ヘキサンジオールビス（2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル）エーテル、1，9-ノナンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレートモノステアレート、ペンタエリスリトールジメタクリレートモノベンゾエート、ビスフェノールAジメタクリレート、EO変性ビスフェノールAジメタクリレート、PO変性ビスフェノールAジメタクリレート、水素化ビスフェノールAジメタクリレート、EO変性水素化ビスフェノールAジメタクリレート、PO変性水素化ビスフェノールAジメタクリレート、ビスフェノールFジメタクリレート、EO変性ビスフェノールFジメタクリレート、PO変性ビスフェノールFジメタクリレート、EO変性テトラブロモビスフェノールAジメタクリレート、トリシクロデカンジメチロールジメタクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジメタクリレート。

【 0 1 0 1 】

三官能メタクリレート類の例：グリセリンPO変性トリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリメタクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリメタクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリメタクリレート、イソシアヌル酸EO変性ε-カプロラクトン変性トリメタクリレート、1，3，5-トリメタクリロイルヘキサヒドロ-

s-トリアジン、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールトリメタクリレートトリプロピオネート。

【 0 1 0 2 】

4官能以上のメタクリレート類の例：ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレートモノプロピオネート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、オリゴエステルテトラメタクリレート、トリス（メタクリロイルオキシ）ホスフェート。

【 0 1 0 3 】

アリレート類の例：アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、イソシアヌル酸トリアリレート。

【 0 1 0 4 】

酸アミド類の例：アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、N, N-ジエチルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、メタクリロイルモルホリン。

【 0 1 0 5 】

スチレン類の例

スチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-tert-ブトキシカルボニルスチレン、p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン。

【 0 1 0 6 】

他のビニル化合物の例

酢酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバル酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、アジピン酸ジビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、N-ビニルカルバゾール、N-ビニ

ルピロリドン等。

【 0 1 0 7 】

上記のラジカル重合性化合物は、以下に示すメーカーの市販品として、容易に入手することができる。例えば、共栄社油脂化学工業社製の「ライトアクリレート」、「ライトエステル」、「エポキシエステル」、「ウレタンアクリレート」および「高機能性オリゴマー」シリーズ、新中村化学社製の「NKエステル」および「NKオリゴ」シリーズ、日立化成工業社製の「ファンクリル」シリーズ、東亜合成化学社製の「アロニックスM」シリーズ、大八化学工業社製の「機能性モノマー」シリーズ、大阪有機化学工業社製の「特殊アクリルモノマー」シリーズ、三菱レイヨン社製の「アクリエステル」および「ダイヤビームオリゴマー」シリーズ、日本化薬社製の「カヤラッド」および「カヤマー」シリーズ、日本触媒社製の「アクリル酸／メタクリル酸エステルモノマー」シリーズ、日本合成化学工業社製の「N I C H I G O - U V 紫外光ウレタンアクリレートオリゴマー」シリーズ、信越酢酸ビニル社製の「カルボン酸ビニルエステルモノマー」シリーズ、興人社製の「機能性モノマー」シリーズ等があげられる。本発明のラジカル重合性化合物は、ただ一種のみ用いても、所望とする特性を向上するために任意の比率で二種以上混合したものを用いてもよい。

【 0 1 0 8 】

マレイミド誘導体としては公知の化合物が使用できる。例えば、特開昭 6 1 - 2 5 0 0 6 4 号、特開昭 6 2 - 6 4 8 1 3 号、特開昭 6 2 - 7 9 2 4 3 号、特開平 6 - 2 9 8 8 1 7 号、特開平 1 1 - 1 2 4 4 0 3 号、特開平 1 1 - 2 9 2 8 7 4 号、特開平 1 1 - 3 0 2 2 7 8 号、特開 2 0 0 0 - 2 6 4 9 2 2 号、「P o l y m e r M a t e r i a l s S c i e n c e a n d E n g i n e e r i n g」第 7 2 巻、第 4 7 0 ~ 4 7 2 頁（1 9 9 5 年）、「P o l y m e r P r e p r i n t s」第 3 7 巻、第 3 4 8 ~ 3 4 9 頁（1 9 9 6 年）、「第 4 回フュージョン UV 技術セミナー」第 4 3 ~ 7 7 頁（1 9 9 6 年）、「P o l y m e r L e t t e r s」第 6 巻、第 8 8 3 ~ 8 8 8 頁（1 9 9 8 年）、「第 9 回フュージョン UV 技術セミナー」第 5 ~ 2 0 頁（2 0 0 1 年）等に記載された化合物が使用できる。

【 0 1 0 9 】

〔光酸発生剤〕

本発明で用いることのできる光重合開始剤としては、公知のあらゆる光酸発生剤を挙げることができる。

【 0 1 1 0 】

光酸発生剤としては、例えば、化学増幅型フォトレジストや光カチオン重合に利用される化合物が用いられる（有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版（1993年）、187～192ページ参照）。本発明に好適な化合物の例を以下に挙げる。

【 0 1 1 1 】

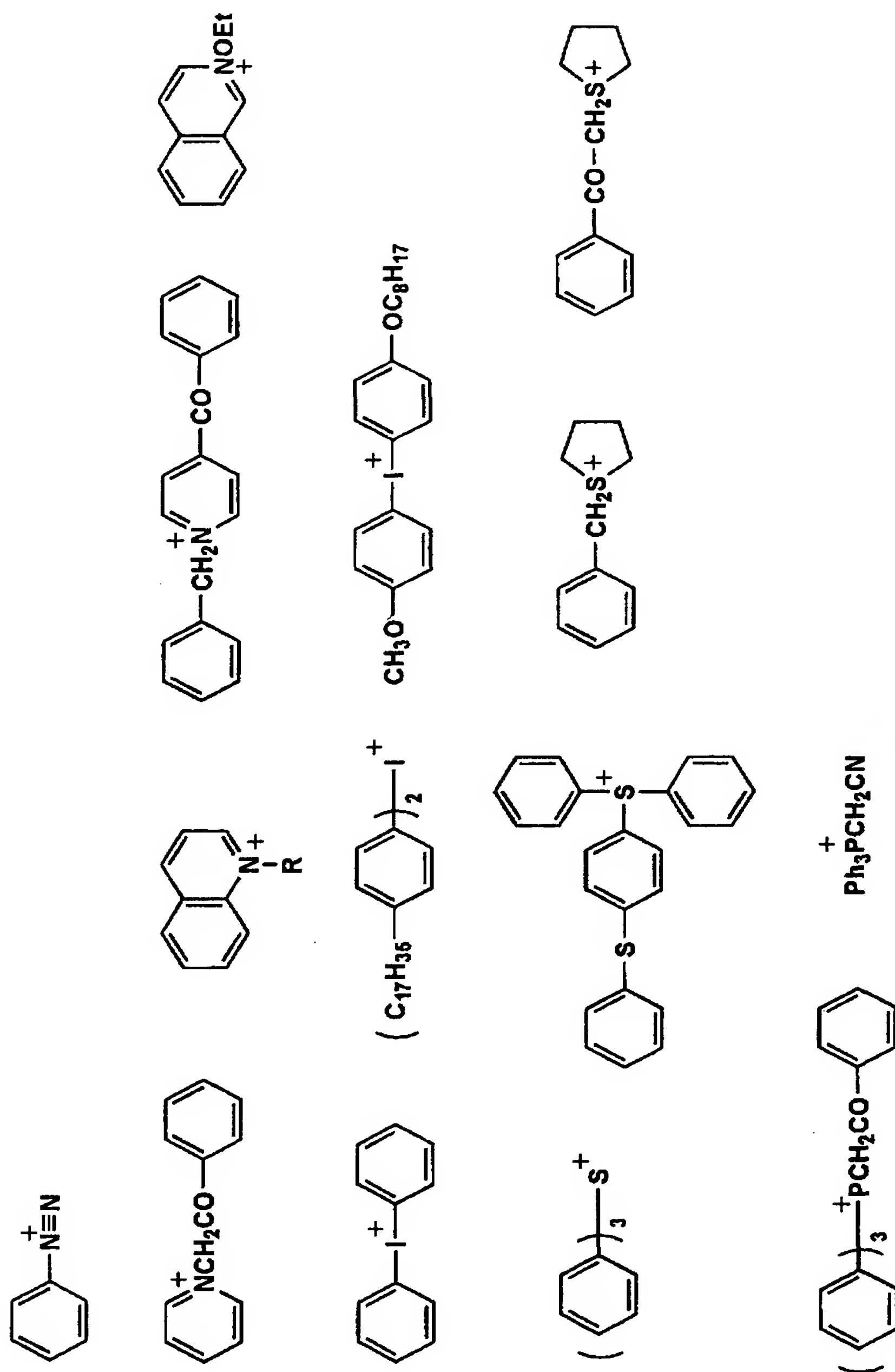
第1に、ジアゾニウム、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウムなどの芳香族オニウム化合物の $B(C_6F_5)_4^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 塩を挙げることができる。

【 0 1 1 2 】

本発明で用いることのできるオニウム化合物の具体的な例を、以下に示す。

【 0 1 1 3 】

【化 1 5】

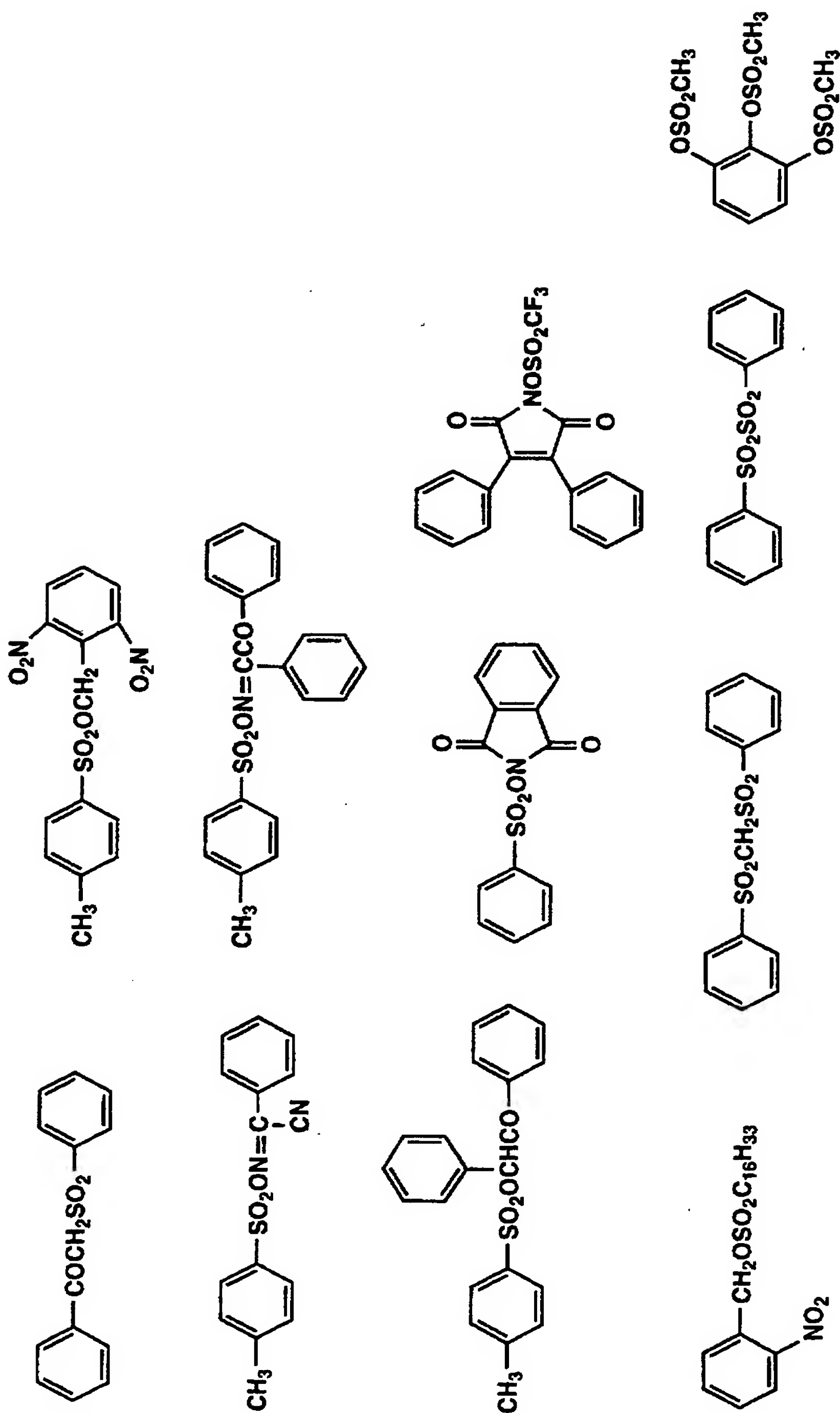


【0 1 1 4】

第 2 に、スルホン酸を発生するスルホン化物を挙げることができ、その具体的な化合物を、以下に例示する。

【 0 1 1 5 】

【 化 1 6 】

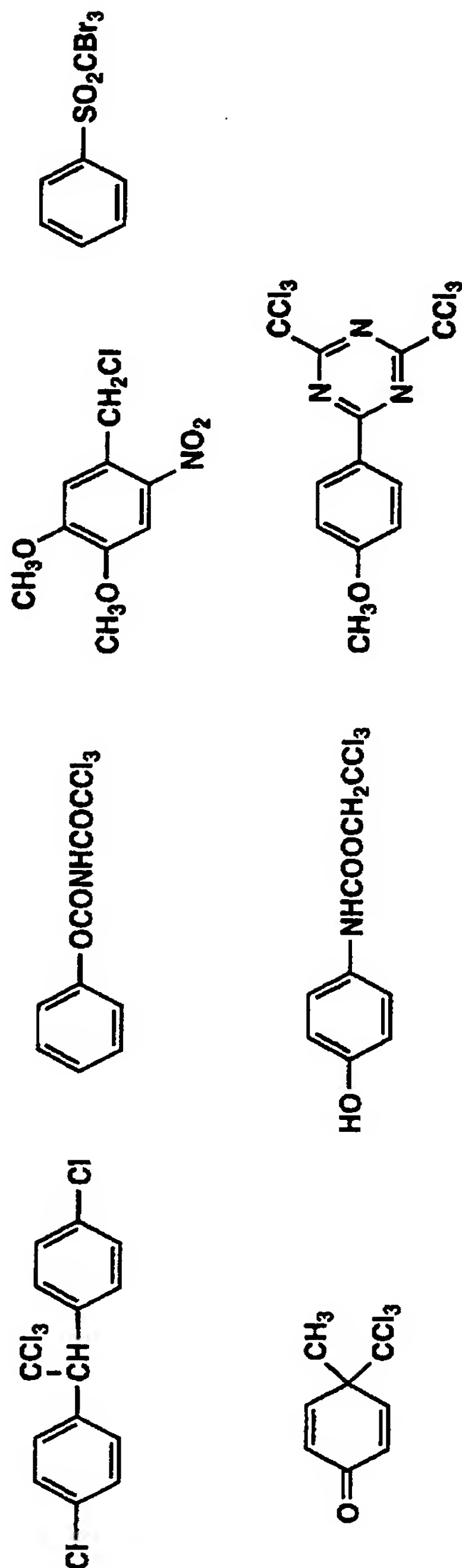


【 0 1 1 6 】

第 3 に、ハロゲン化水素を光発生するハロゲン化物も用いることができ、以下にその具体的な化合物を例示する。

【 0 1 1 7 】

【化 1 7】

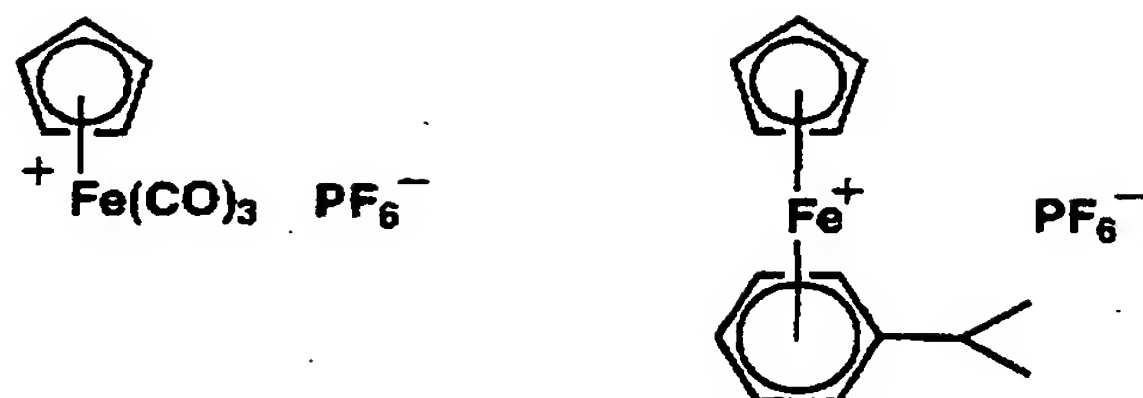


【0 1 1 8】

第 4 に、鉄アレン錯体を挙げる事ができる。

【 0 1 1 9 】

【 化 1 8 】



【 0 1 2 0 】

本発明に係るインクは、特開平 8 - 2 4 8 5 6 1 号、特開平 9 - 3 4 1 0 6 号をはじめとし、既に公知となっている活性光線の照射で発生した酸により新たに酸を発生する酸増殖剤を含有することが好ましい。酸増殖剤を用いることで、吐出安定性向上、記録材料のカール・しわの低減を可能となり好ましい。

【 0 1 2 1 】

〔その他の成分〕

発明のインクには、必要に応じて、その他の成分を添加することが出来る。

【 0 1 2 2 】

線源として UV 光、可視光、赤外光を用いる場合は、それぞれの波長に応じたラジカル重合開始剤、開始助剤、増感色素を添加するのが普通である。これらの量は通常インク全体の 1 ~ 1 0 質量部が必要となる。開始剤等は公知の様々な化合物を使用することが出来るが、上記重合性化合物に溶解するものから選択する。具体的な開始剤としては、キサントンまたはチオキサントン系、ベンゾフェノン系、キノン系、フォスフィンオキシド系が挙げられる。

【 0 1 2 3 】

又、保存性を高めるために、重合禁止剤を 2 0 0 ~ 2 0 0 0 0 p p m 添加することが出来る。本発明のインクは 4 0 ~ 8 0 ℃ の範囲で加熱、低粘度化して射出することが好ましいので、熱重合によるヘッド詰まりを防ぐためにも重合禁止剤を入れることが好ましい。

【 0 1 2 4 】

この他に、必要に応じて界面活性剤、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類を添加することが出来る。オレフィンやPET等の記録媒体への密着性を改善するためには、重合を阻害しないタッキファイヤーを含有させることが好ましい。

【 0 1 2 5 】

具体的には、特開 2 0 0 1 - 4 9 2 0 0 号の公報の 5 ～ 6 頁に記載されている、高分子量の粘着性ポリマー（（メタ）アクリル酸と炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基を有するアルコールとのエステル、（メタ）アクリル酸と炭素数 3 ～ 1 4 の脂環属アルコールとのエステル、（メタ）アクリル酸と炭素数 6 ～ 1 4 の芳香属アルコールとのエステル、からなる共重合物）や、重合性不飽和結合を持つ低分子量粘着付与性樹脂などである。

【 0 1 2 6 】

記録媒体との密着性を改善するため、乾燥性に影響しない極微量の有機溶剤を添加してもよい。この場合、耐溶剤性やVOCの問題が起こらない範囲での添加が有効であり、その量は 0. 1 ～ 5 質量%、好ましくは 0. 1 ～ 3 質量%である。

【 0 1 2 7 】

又、インク色材による遮光効果のため、感度低下を防ぐ手段として、開始剤寿命の長いカチオン重合性モノマーと開始剤を組み合わせ、ラジカル・カチオンのハイブリッド型硬化インクとすることも可能である。

【 0 1 2 8 】

〔インク組成物の粘度〕

インク組成物の粘度が 3 0 ℃において 1 0 ～ 5 0 0 m P a ・ s、また 4 0 ℃以上（上限は 5 0 ℃ぐらい）に加熱することにより 7 ～ 3 0 m P a ・ s になるよう組成比を決めるのが好ましい。

【 0 1 2 9 】

その理由は、室温での粘度を上げることにより、吸収性のある記録媒体にもイ

ンクの浸透を防ぎ、未硬化モノマーの低減、臭気低減が可能となり、着弾時のドット滲みを抑えることが出来、画質が改善される。また、表面張力の違う基材間でも同じようなドットが形成されるため、同じような画質が得られる。10 mPa・s未満では、滲み防止効果が小さい。500 mPa・sより大きいと、インク液の供給に問題が生じる。

【0130】

又、安定な出射性を得るためにはインク組成物の40℃以上における粘度が7～30 mPa・sとなることが好ましい。

【0131】

【実施例】

以下、実施例にて本発明を更に詳細に説明する。

【0132】

〔白色顔料分散物の作製〕

以下の組成を加圧ニーダーにより配合し、次いでロールミルによって練肉・分散を行い、白色顔料分散物1および2を得た。

白色顔料分散物1

酸化チタン（平均粒径0.15 μm、屈折率2.52）	25.00質量部
中性高分子分散剤	1.25質量部
オキセタン化合物（アロンオキセタンOXT-221：東亜合成化学社製）	73.75質量部

白色顔料分散物2

有機白色顔料（ShigenoxOWP：ハッコーケミカル社製、粒径0.3 μm）	25.00質量部
中性高分子分散剤	3.75質量部
オキセタン化合物（アロンオキセタンOXT-221：東亜合成化学社製）	71.25質量部

上記分散物を用い、下記処方インクを作製した。

【0133】

〔インク組成物の作製〕

インク組成物 1

白色顔料分散物 1	2 0 質量部
オキセタン化合物 (アロンオキセタン O X T - 2 2 1 : 東亜合成化学社製)	2 1 質量部
オキセタン化合物 (アロンオキセタン O X T - 2 1 1 : 東亜合成化学社製)	2 7 質量部
エポキシ化合物 (セロキサイド 2 0 2 1 P : ダイセル化学工業社製)	2 7 質量部
光酸発生剤 (スルホニウムの $P F_6^-$ 塩、S P - 1 5 2 : 旭電化工業社製)	5 質量部

インク組成物 2

白色顔料分散物 2	2 0 質量部
オキセタン化合物 (アロンオキセタン O X T - 2 2 1 : 東亜合成化学社製)	2 1 質量部
オキセタン化合物 (アロンオキセタン O X T - 2 1 1 : 東亜合成化学社製)	2 7 質量部
エポキシ化合物 (セロキサイド 2 0 2 1 P : ダイセル化学工業社製)	2 7 質量部
光酸発生剤 (S P - 1 5 2 : 旭電化工業社製)	4 . 5 質量部
開始剤助剤 (ジエチルチオキサントン)	0 . 5 質量部

インク組成物 3 (比較例)

白色顔料分散物 1	2 0 質量部
エポキシ化合物 (セロキサイド 2 0 2 1 P : ダイセル化学工業社製)	7 5 質量部
光酸発生剤 (S P - 1 5 2 : 旭電化工業社製)	5 質量部

インク組成物 4

白色顔料分散物 2	2 0 質量部
酸化重合性化合物 (N - オクチルピロール)	4 0 質量部
ラジカル重合可能な化合物 (フェノキシエチルアクリレート)	3 5 質量部

光酸発生剤 (I r g a c u r e 3 6 9 : チバスペシャリティケミカルズ社製)

5 質量部

インク組成物 5

白色顔料分散物 1

2 0 質量部

酸化重合性化合物 (N - オクチルピロール)

4 0 質量部

ビニルエーテル化合物 (トリエチレングリコールビニルエーテル)

3 5 質量部

光酸発生剤 (U v a c u r e 1 5 9 1 : ダイセル U C B 社製)

5 質量部

インク組成物 6

白色顔料分散物 1

2 0 質量部

酸化重合性化合物 (N - オクチルピロール)

4 0 質量部

下記マレイミド誘導体

3 5 質量部

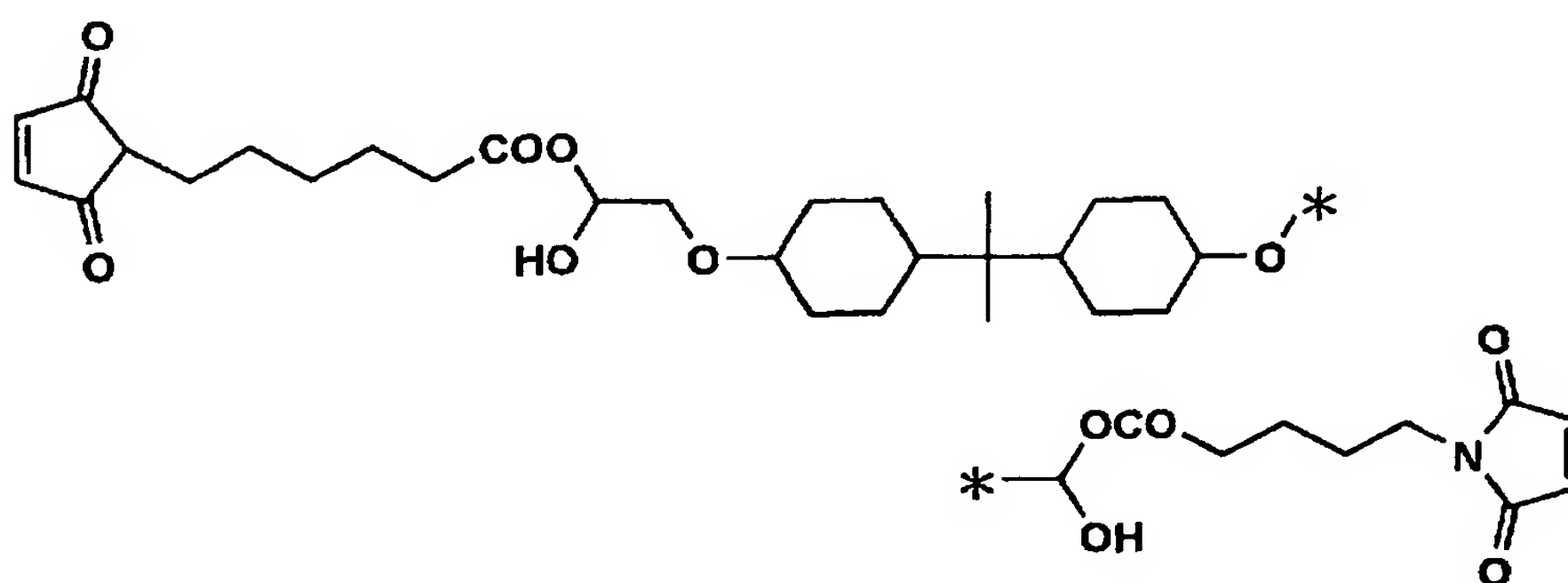
光酸発生剤 (2 - ベンジル - ジメチルアミノ - 4' - モルフォリノブチロフェ
ノン、I r g a c u r e 3 6 9 : チバスペシャリティケミカルズ社製)

5 質量部

【 0 1 3 4 】

【 化 1 9 】

マレイミド誘導体



【 0 1 3 5 】

インク組成物 7

白色顔料分散物 2	2 0 質量部
酸化重合性化合物 (N-ジエチルアニリン)	4 0 質量部
エポキシ化合物 (セロキサイド 2 0 2 1 P : ダイセル化学工業社製)	3 5 質量部
光酸発生剤 (U v a c u r e 1 5 9 1 : ダイセル U C B 社製)	5 質量部
インク組成物 8	
白色顔料分散物 1	2 0 質量部
酸化重合性化合物 (3, 4-ジメチルチオフェン)	4 0 質量部
オキセタン化合物 (アロンオキセタン O X T - 2 2 1 : 東亜合成化学社製)	3 5 質量部
光酸発生剤 (U v a c u r e 1 5 9 1 : ダイセル U C B 社製)	5 質量部
〔硬化性白色インク〕	
上記のインク組成物を絶対ろ過精度 2 μ m のフィルターにてろ過し、硬化性白色インク 1 ~ 8 とした。	

【 0 1 3 6 】

〔インクジェット記録装置〕

上記硬化性白色インク 1 ~ 8 を、 piezo 型インクジェットノズルを用いたインクジェット記録装置に充填し、記録媒体への記録を行った。

【 0 1 3 7 】

インク供給系は、インクタンク、供給パイプ、ヘッド直前の前室インクタンク、フィルター付き配管、piezo ヘッドから成り、前室タンクからヘッド部分まで断熱および加温を行った。温度センサーは前室タンクおよびpiezo ヘッドのノズル付近にそれぞれ設け、ノズル部分が常に 7 0 $^{\circ}$ C \pm 2 $^{\circ}$ C となるよう、温度制御を行った。

【 0 1 3 8 】

piezo ヘッドは、8 ~ 3 0 p l のマルチサイズドットを 7 2 0 \times 7 2 0 d p i (d p i とは、2. 5 4 c m 当りに形成されるドットの数) のドット数で射出できるように駆動した。

【 0 1 3 9 】

〔画像形成による特性評価〕

記録媒体として、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の透明なシュリンク用 PET（ポリエチレンテレフタレート）基材を用いた。着弾後は総露光エネルギー量 $160\text{ mJ}/\text{cm}^2$ にて UV 照射を行ったところ、硬化性白色インク 1～8 の中、3 を除くインクにおいて、基材接着性および耐久性の良好な白色画像および白文字を得ることができた。さらにこの上にカラー画像を付与したところ、透明基材上でも発色性および視認性の良い画像を形成することができた。

【0140】

又、上記本発明に係わるインク組成物を用いて、同様に表面張力の大きい OPS（延伸ポリスチレン）基材やプリント配線基板および黒色系のプラスチック基材上に印字を行ったところ、同様に視認性に優れた良好な印字性を得ることが出来た。

【0141】

硬化性白色インク 3 を用いた場合、UV 照射後、記録媒体が皺やカールが発生したり、文字が滲んでしまい、良好な画像を得ることができなかった。

【0142】

【発明の効果】

本発明により、インク吸収性のない透明な記録媒体や明度が低い記録媒体や金属表面に対して、良好な視認性を有し、かつ高い画像品質や乾燥性、基材接着性、耐久性等を示し、特に硬化性および低収縮性、安全性に優れたカチオン系のインクジェット用の硬化性白インク組成物を提供することが出来る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インク吸収性のない透明な記録媒体や明度が低い記録媒体や金属表面に対して、良好な視認性を有し、かつ高い画像品質や乾燥性、基材接着性、耐久性等を示し、特に硬化性および低収縮性、安全性に優れたカチオン系のインクジェット用の硬化性白インク組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも白色顔料および重合性化合物を含有する硬化性白インク組成物において、重合性化合物が少なくとも1種のオキセタン化合物と、エポキシ化合物及びビニルエーテル化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする硬化性白インク組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 1 6 5 1 9
受付番号	5 0 2 0 1 0 9 6 6 1 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 7 月 2 6 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 7月25日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名 コニカ株式会社